

УДК. 541(64+15) : 543.422.27

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЫХОДЫ
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛИМЕРАХ**

В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук

При 77° К методом ЭПР измерены радиационно-химические выходы парамагнитных центров в 38 синтетических и природных полимерах. В зависимости от химического строения полимеров выходы лежат в пределах от 0,2 до 6. Прослежена связь между величиной выхода и природой возбужденного состояния, между величиной выхода и разностью энергий основного и возбужденного уровней макромолекул. Обнаружено влияние изотопного состава полимера на величину выхода.

Одной из основных величин, позволяющих судить о радиационной стойкости полимеров и полимерных материалов, является радиационно-химический выход G парамагнитных центров (ПЦ). Поэтому знание точных величин G , а также выяснение влияния физико-химических свойств полимера на величину G необходимо для создания теории радиационной устойчивости высокомолекулярных соединений и полимерных материалов на их основе.

В литературе систематически публикуются величины G , которые суммированы в [1, 2]. Однако в настоящее время эти данные необходимо критически пересмотреть. Хотя известно, что G следует определять на начальном линейном участке кривой накопления ПЦ, иногда G вычисляли по одному значению величины дозы, причем даже после облучения до доз ~10—30 Мрад. Также хорошо известно, что для корректного определения концентрации радикалов спектры ЭПР необходимо регистрировать при малых уровнях мощности СВЧ, чтобы избежать эффекта насыщения. По-видимому, в ряде работ такие условия записи спектров ЭПР не выполнялись, что приводило к занижению величин G . Кроме того, радиолиз полимеров проводили при разных температурах в диапазоне 77—300° К, что не позволяет сравнивать G в разных полимерах, облученных при одинаковой температуре.

В связи с этим в настоящей работе для ряда полимеров проведены повторные измерения G . Для некоторых полимеров величины G ранее не определялись. На основании полученных экспериментальных результатов мы попытались сделать некоторые заключения об общих закономерностях образования ПЦ при низкотемпературном радиолизе полимеров, исходя из химического и электронного строения макромолекул, а также изотопного состава полимеров.

Экспериментальная часть

Экспериментально установлено, что тщательная очистка промышленных полимеров от примесей не оказывает заметного влияния на величину G . Поэтому опыты проводили на промышленных полимерах, в основном не подвергая их дополнительной очистке. Методика приготовления образцов описана в [3]. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} с мощностью дозы ~700 рад/сек при 77° К до доз от 0,1 до 10 Мрад. Спектры ЭПР регистрировали на модернизированном радиоспектрометре типа РЭ-1301 при уровне СВЧ мощности ~50 μkVt ($H_1=0,03$ э) и радиоспектрометре типа ЭПР-3.

Результаты и их обсуждение

Из таблицы видно, что для ряда полимеров получены величины G , которые превышают величины, известные из литературы. Так, в полиэтилене и полипропилене $G=4,8-5,8$, что в 2—2,5 раза выше обычно приведенных и близко к наибольшей величине $G=6,4$, приведенной в работе Ониши [4]. В полиэтиленгликолях $G=4-5$, в полипропиленгликолях $G=2,5-3$,

Радиационно-химические выходы ПЦ в полимерах при 77° К

Полимер	G		Полимер	G	
	найдено в данной 工作中	лит. данные		найдено в данной 工作中	лит. данные
Полиэтилен	5,8	3,0[9, 10]; 6,4[4]	Полиэтиленгли- коль ($M=400$ — $4 \cdot 10^2$)	4,8—4,0	0,2—0,5[5]
Дайтерополиэти- лен	2,8	1,0[10]	Полипропиленгли- коль ($M=425$ — 2025)	3,1—2,6	0,2—0,5[5]
Полипропилен	4,8	2,4[2]; 3,3[11]; 6,2[4]	Полиуретан Полиэтилентере- фталат	3,4 0,4	— 0,02[16]
Дайтерополипро- пилен	2,7	—	Политетрафтор- этilen	0,25	0,1[17]
Сополимер этиле- на с пропиленом (СКЭП)	3,0	—	Поливинилиден- фторид	2,2	—
Полизобутилен	1,8	—	Сополимер тетра- фторэтилена с этilenом	1,8	—
Полистирол	0,2	0,2[12]	Поливинилхлорид	2,6	2,1[18]; 7,1[4]
Натуральный кау- чук	1,3	0,6[13]	Поливинилиден- хлорид	1,8	—
Поливинилфор- маль	5,0	—	Полидиметилси- локсан	1,5	1,5[19]
Поливинилбути- раль	6,0	—	Хлопковая целлю- лоза	2,2	0,7[20]
Поливинилкеталь	5,0	—	Гидрат целлюло- зы	2,0	0,9[20]
Поливиниловый спирт	2,8	8,0[4]	Триацетат целлю- лозы	2,2	1,8[20]
Поливинилацетат	3,3	—	Нативная ДНК	1,2—2,0	0,3—2,0[21]
Сольваты поливи- нилацетата (2— 30% ацетатных групп)	3,1—3,5	—	Однотяжевая ДНК	1,2—2,0	—
Полиакриламид	2,8	0,9[14]	Искусственный нуклеопротеид (63% ДНК + + 37% РНК)	1,5	—
Полиметилмет- акрилат	3,4	—	ДНП	1,4	—
Полиакрилонит- рил	1,7	—	РНК	2,8	—
Полиамиды: карон	2,4	1,5[15]			
энант	2,7	1,5[15]			
ундекан	3,1	1,5[15]			

т. е. в 10—20 раз превышает G , полученный авторами работы [5]. Более высокие величины G получены для полиамидов, полиакриламида, хлопковой целлюлозы и ее производных и других полимеров. Таким образом, в общем случае при радиолизе полимеров ПЦ образуются с большим радиационно-химическим выходом, чем это следует из литературных данных.

В исследованных полимерах G лежит в интервале от 0,2 до 6. В зависимости от величины G изученные полимеры грубо можно разбить на три группы. Наибольшие величины $G=4-6$ получены для некоторых насыщенных полиолефинов и эфиров поливинилового спирта. Для большей части полимеров (вторая группа) G находится в интервале от 1,5 до 4. В полимерах с ненасыщенными химическими связями и политетрафторэтilenе $G<1,5$ (третья группа).

Зависимость G от химического строения макромолекул отражает прежде всего влияние их электронного строения на процесс образования радикалов. При радиолизе происходит ионизация и возбуждение макромолекул. В результате дезактивации возбужденных и взаимодействий ионизированных состояний в полимере образуются нейтральные, заряженные радикалы, непарамагнитные ионы и другие промежуточные активные частицы, а также стабильные продукты.

Процесс распада электронно-возбужденных макромолекул в значительной степени определяет величину G . С точки зрения электронного строения макромолекул исследованные полимеры можно разделить на три группы, отличающиеся природой возбужденного состояния и разностью энергий между основным и первым возбужденным уровнями.

У полимеров первой группы макромолекулы содержат связи C–C, C–H, C–O, у которых возбужденные ($\sigma\sigma^*$) и ($n\sigma^*$) состояния отстоят от основного уровня на 7–8 эВ [6]. Полимеры, содержащие химические группы с n и π -электронами, например, полиамиды имеют два типа резко отличающихся по свойствам возбужденных состояний – ($\pi\pi^*$) и ($n\pi^*$), поглощение которых лежит в области энергий возбуждений ~ 6 эВ [6]. В этой же области энергий возбуждений (5,5–6 эВ) находится низшее возбужденное состояние у полимеров третьей группы, которые содержат двойные связи и сопряженные циклы, например, натуральный каучук, полистирол.

В соответствии с гипотезой Воеводского – Молина [7], предложенной для объяснения радиационно-химического выхода радикалов в углеводородах, величина G должна быть больше у макромолекул с большей разностью между энергией основного и первого возбужденного синглетного уровня и энергией диссоциации связи C–H ($\sim 4,4$ эВ). С точки зрения этой гипотезы наибольшая величина G должна быть у полимеров первой группы – полиэтилена, полипропилена, поливинилформала и др. Именно такая зависимость наблюдается экспериментально. Однако в ряде полимеров подобного электронного строения – полизобутилене, сopolимере этилена с пропиленом, $G=2$ –3, т. е. существенно меньше, чем в других полимерах этой группы.

Эта гипотеза не объясняет также, почему так существенно отличаются G второй и третьей группы полимеров, у которых возбужденные синглетные уровни близки по энергиям. Плотниковым [8] теоретически показано, что в конденсированной фазе распад связей C–H углеводородов происходит через триплетное состояние по механизму предиссоциации. Механизм, предложенный для углеводородов, по-видимому, может иметь место и для макромолекул с возбужденными состояниями типа ($n\pi^*$) и ($\pi\pi^*$). Однако молекулы с ($n\pi^*$) и ($\pi\pi^*$)-состояниями отличаются разностью энергий между низшим возбужденным синглетным уровнем и триплетным – величина сингет-триплетного расщепления у ($\pi\pi^*$)-состояний в два-три раза больше, чем у ($n\pi^*$), и может достигать величины 1,5–2 эВ [6]. Поэтому у полимеров, содержащих такие хромофорные группы как амидная, карбоксильная, ацетатная, у которых первым возбужденным уровнем является ($n\pi^*$)-уровень, триплетные состояния лежат выше, чем у полимеров с двойными связями. Поэтому, в соответствии с теорией Плотникова, величина G должна быть больше у полимеров второй группы, что и наблюдается экспериментально.

При облучении светом триплетные состояния макромолекул возникают в результате синглет-триплетной конверсии, так как прямое возбуждение триплетов запрещено по спину. Если же производить облучение ионизирующим излучением, то в полимере оптически запрещенные триплетные состояния могут возникать в результате прямого возбуждения. Поэтому при радиолизе триплетные состояния макромолекул могут возбуждаться как в результате синглет-триплетного переноса энергии, так и при прямом возбуждении, и образование радикалов может идти через трип-

летные состояния. Большему выходу радикалов может способствовать также более высокая степень локализации возбуждения у молекул с ($p\pi^*$)-состоянием, а также большее время жизни триплетного уровня (pl^*)-состояния по сравнению с (pl^*)-состоянием.

Сравнение G в полимерах, макромолекулы которых содержат химические группы с различным электронным строением, показывает, что определяющее влияние на величину G оказывает группа с самым низколежащим первым возбужденным уровнем. Так, хотя в поликаапролактаме на одну амидную группу приходится пять метиленовых, $G=2,4$, т. е. в 2,5 раза ниже, чем в полиэтилене. В ундекане, содержащем 10 метиленовых групп, G на $\sim 30\%$ больше, чем в поликаапролактаме, а в спектре ЭПР видны компоненты СТС радикала — $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2^-$. Следовательно, в макромолекулах такого строения энергия в основном передается на низший возбужденный уровень макромолекулы, а часть ее идет на возбуждение углеводородной цепочки макромолекулы, что приводит к возрастанию G .

Оптическое поглощение макромолекул по сравнению с поглощением небольших молекул несколько смешено в длинноволновую область, что свидетельствует об уменьшении энергии между основным и возбужденным уровнями. Вероятно, именно с этим связано некоторое снижение G с увеличением молекулярного веса полимера. Например, в полиэтиленгликоле G падает от 4,8 до 4 при увеличении молекулярного веса от 400 до 40 000.

На примере водород- и дейтеросодержащих полиэтилена и полипропилена установлено, что G существенным образом зависит от изотопного состава полимера. Поскольку энергия диссоциации связи С—Д только на 0,13 эВ превышает энергию диссоциации связи С—Н, то, очевидно, такое небольшое отличие в энергиях не может столь существенно влиять на образование радикалов. Вероятно, изотопный эффект в образовании радикалов при радиолизе полимеров обусловлен разной частотой колебаний связей С—Н и С—Д, ибо $v_H/v_D = (m_D/m_H)^{1/2} \approx 1,4$. Именно различием в частотах колебаний этих связей объясняется кинетический изотопный эффект для термических реакций, протекающих в газовой фазе.

Выше было отмечено, что в полизобутилене G в $\sim 3\text{--}4$ раза меньше, чем в полиэтилене. При радиолизе полипропилена и полизобутилена метильные радикалы не обнаружены, в то время как при фотолизе полипропилена происходит образование радикалов CH_3 . Если бы процесс образования метильных радикалов определялся эффектом «клетки», то он должен проявиться как при радиолизе, так и фотолизе. Отсутствие метильных радикалов при радиолизе можно объяснить с точки зрения изотопного эффекта для метильной группы, масса которой в 15 раз больше массы водорода. При радиолизе в полипропилене поглощенная энергия передается на быстро диссоциирующую связь С—Н. УФ-свет поглощается хромофорными группами, энергетические уровни которых расположены ниже энергетических уровней основной цепи полимера, что исключает передачу энергии от поглощающей группы. Поэтому при облучении УФ-светом вследствие локализации поглощенной энергии в макромолекуле не могут протекать процессы, конкурирующие с образованием радикалов в результате разрыва связи С—CH₃.

Влияние массы атома на G также отчетливо видно при сравнении G в политетрафторэтилене, поливинилиденфториде и сополимере тетрафторэтилена с этиленом. Замещение атомов водорода на атомы фтора снижает G в ~ 30 раз. При наличии в макромолекуле атомов водорода G увеличивается на порядок.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
2. D. Campbell, J. Polymer Sci., D4, 91, 1970.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 74, 1969.
4. S. Ohnishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 254, 1962.
5. F. C. Thryion, M. D. Baijal, J. Polymer Sci., 6, A-1, 505, 1968.
6. Д. Калверт, Д. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
7. В. В. Воеводский, Ю. Н. Молин, Radiation Res., 17, 366, 1962.
8. В. Г. Плотников, Оптика и спектроскопия, 26, 928, 1969.
9. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powel, J. Chem. Phys., 33, 395, 1960.
10. A. Charlesby, D. Libby, M. G. Ormerod, Proc. Roy. Soc., A262, 207, 1961.
11. L. G. Forrestal, W. G. Hodgson, J. Polymer Sci., A2, 1275, 1964.
12. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1291, 1958.
13. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
14. В. К. Милинчук, В. Я. Дударев, Химия высоких энергий, 3, 133, 1969.
15. C. T. Graves, M. G. Ormerod, Polymer, 4, 81, 1963.
16. D. Campbell, K. Araki, D. Turner, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2597, 1966.
17. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
18. E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., 65, 815, 1961.
19. В. Т. Козлов, А. И. Пономарев, Ю. А. Ларионова, Н. Г. Кашевская, Химия высоких энергий, 5, 280, 1971.
20. Д. С. Хамидов, У. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A14, 838, 1972.
21. A. Müller, Progr. Biophys. and Molek. Biol., 17, 101, 1967.